

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2006-070109

(43)Date of publication of application : 16.03.2006

(51)Int.Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

(21)Application number : 2004-253312

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.2004

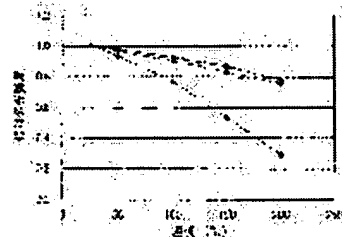
(72)Inventor : GOTO MASAHIRO  
NAGATOMI AKIRA  
SAKANE KATAYUKI  
YAMASHITA SHUJI

## (54) PHOSPHOR AND LIGHT SOURCE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a phosphor for a white LED which hardly undergoes changes in luminous intensity and can maintain high luminance even when the temperature of the phosphor is raised by heat generation in a luminous part, or the like, and to provide a light source and an LED using the phosphor.

**SOLUTION:**  $\text{Ca}_3\text{N}_2(2\text{N})$ ,  $\text{AlN}(3\text{N})$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{N})$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3(3\text{N})$  are prepared as raw materials, weighed so that the molar ratio of each element satisfies the relationship  $(\text{Ca}+\text{Eu}):\text{Al}:\text{Si}=1:1:1$ , and mixed. The resultant mixture is kept and baked in an inert atmosphere at  $1,500^\circ\text{C}$  for 3 hr and subsequently pulverized to give the phosphor of a compositional formula:  $\text{Ca}_{0.985}\text{SiAlN}_3\text{Eu}_{0.015}$ .



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-70109

(P2006-70109A)

(43) 公開日 平成18年3月16日(2006.3.16)

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

F 1

C09K 11/64 C Q D

テーマコード(参考)

4H001

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-253312 (P2004-253312)  
(22) 出願日 平成16年8月31日(2004.8.31)

(71) 出願人 000224798  
同和鉱業株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号  
(74) 代理人 100091362  
弁理士 阿仁屋 節雄  
(74) 代理人 100090136  
弁理士 油井 透  
(74) 代理人 100105256  
弁理士 清野 仁  
(72) 発明者 後藤 昌大  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内  
(72) 発明者 永富 晶  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同  
和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及び光源

(57) 【要約】

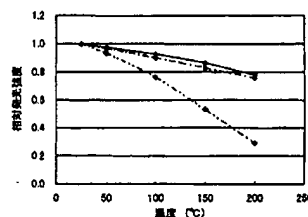
【課題】

発光部の発熱などにより蛍光体の温度が上昇しても発光強度の変化が少なく、高い輝度を維持できるという白色LED用蛍光体の提供、並びに、当該蛍光体を用いた光源およびLEDを提供する。

【解決方法】

原料として $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)を準備し、各元素のモル比が $(\text{Ca}+\text{Eu}) : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 1$ となるように秤量し混合し、当該混合物を不活性雰囲気中で $1500^\circ\text{C}$ で3時間保持して焼成した後、粉砕して組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{SiAlN}_3 : \text{Eu}_{0.015}$ を有する蛍光体を製造する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

紫外から緑色の範囲内の励起光により励起され可視光を発光する蛍光体であって、  
所定の励起光を照射された前記蛍光体の25℃における発光スペクトル中の最大ピークの相対強度の値を発光強度 $P_{25}$ とし、

前記所定の励起光を照射された前記蛍光体の200℃における前記最大ピークの相対強度の値を発光強度 $P_{200}$ としたとき、

$(P_{25} - P_{200}) / P_{25} \leq 0.25$ であることを特徴とする蛍光体。

## 【請求項2】

紫外から緑色の範囲内の励起光により励起され可視光を発光する蛍光体であって、  
所定の励起光を照射された前記蛍光体の25℃における発光スペクトル中の最大ピークの相対強度の値を発光強度 $P_{25}$ とし、

前記所定の励起光を照射された前記蛍光体の100℃における前記最大ピークの相対強度の値を発光強度 $P_{100}$ としたとき、

$(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \leq 0.10$ であることを特徴とする蛍光体。

## 【請求項3】

組成式 $MmAaBbOoNn : Z$  (但し、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとる1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種以上の元素であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は付活剤であり、 $m > 0$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $o \geq 0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ である。)で表記されることを特徴とする請求項1または2に記載の蛍光体。

## 【請求項4】

前記M元素はMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される1種以上の元素であり、前記A元素はB (ホウ素)、Al、Gaから選択される1種以上の元素であり、前記B元素はSiおよび/またはGeであり、前記Z元素は希土類または遷移金属から選択される1種以上の元素であることを特徴とする請求項3に記載の蛍光体。

## 【請求項5】

前記A元素はAlであり、B元素はSiであることを特徴とする請求項3または4に記載の蛍光体。

## 【請求項6】

前記M元素はCaであり、Z元素はEuであることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載の蛍光体。

## 【請求項7】

前記m、a、bの値が $m = a = b = 1$ であることを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の蛍光体。

## 【請求項8】

組成式 $CaAlSiN_3 : Eu$ で表記されることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の蛍光体。

## 【請求項9】

前記m、a、bの値が $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $4.0 \leq b < 6.0$ であることを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の蛍光体。

## 【請求項10】

組成式 $CaAl_2Si_4N_8 : Eu$ で表記されることを特徴とする請求項1から6のいずれか、または9に記載の蛍光体。

## 【請求項11】

前記蛍光体は、粉末状であることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の蛍光体。

## 【請求項12】

前記蛍光体の平均粒度が、 $20 \mu m$ 以下、 $1 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項1

1に記載の蛍光体。

【請求項13】

請求項1から12のいずれかに記載の蛍光体と、所定波長の光を発する発光部とを有し、前記所定波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記所定波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源。

【請求項14】

前記所定波長とは、250nm～550nmのいずれかの波長であることを特徴とする請求項13に記載の光源。

【請求項15】

【発明の詳細な説明】であることを特徴とする請求項13または14に記載の光源。

【技術分野】

【0001】

本発明は、CRT、PDP、FED、ELなどのディスプレイ装置や、蛍光表示管、蛍光ランプなどの照明装置等に使用される蛍光体に関するものであり、特に、紫外・青色等の光により励起され、可視光または白色光を発光する蛍光体、および当該蛍光体を用いたLED、照明装置、ディスプレイ装置等の光源に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、照明装置として用いられている放電式蛍光灯、白熱電球などは、水銀などの有害な物質が含まれている、寿命が短い、といった諸問題を抱えている。ところが近年になって青色や紫外に発光するLEDが次々と開発され、そのLEDから発生する紫外～青色の光と紫外～青色の波長域に励起帯を持つ蛍光体とを組み合わせることにより、当該蛍光体を白色に発光させ、その白色光を次世代の照明として利用できないかといった研究、開発が盛んに行われている。この白色LED照明は、熱の発生が少ないこと、半導体素子と蛍光体とから構成されているため、従来の白熱電球のように切れることがなく長寿命であること、水銀などの有害な物質が不要であることといった利点があり、理想的な照明装置である。

【0003】

ここで、上述したLEDと蛍光体とを組み合わせることで白色光を得るには、一般的に2つの方式が考えられている。一つは青色発光するLEDと、当該青色発光を受けて励起され黄色発光する蛍光体とを組み合わせ、この青色発光と黄色発光との組み合わせにより白色発光を得るものである。

【0004】

もう一つは、近紫外・紫外発光するLEDと、当該近紫外・紫外発光を受けて励起され赤色(R)発光する蛍光体、緑色(G)発光する蛍光体、青色(B)発光する蛍光体、他とを組み合わせ、当該RGB他の光により白色発光を得るものである。このRGB他の光により白色発光を得る方法は、RGB他の蛍光体の組み合わせや混合比などにより、白色光以外にも任意の発光色を得ることが可能であり、照明装置としての応用範囲が広い。そして、当該用途に使用される蛍光体としては、赤色蛍光体であれば、例えば、 $Y_2O_3:Sr$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $La_2O_3:Sr$ 、 $La_2O_3:Eu$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$ 、 $(La, Mn, Sm)_2O_3 \cdot Ga_2O_3:Eu$ があり、緑色蛍光体であれば、例えば、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $BAM:Eu, Mn$ があり、黄色蛍光体であれば、例えば、 $YAG:Ce$ があり、青色蛍光体であれば、例えば、 $BAM:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$ がある。そして、これらのRGB他の蛍光体を、近紫外・紫外発光するLEDなどの発光部と組み合わせることにより、白色または所望の発色をおこなうLEDを始めとした、光源や照明装置を得ることが試みられている。

【0005】

しかし、青色LEDと黄色蛍光体(YAG:Ce)の組み合わせによる白色LED照明については、可視光領域の長波長側の発光が不足してしまうため、若干青みを帯びた白色

の発光となってしまう、電球のようなやや赤みを帯びた白色発光を得ることができない。

また、近紫外・紫外LEDとRGB他の蛍光体との組み合わせによる白色LED照明では、3色の蛍光体のうち赤色蛍光体は他の蛍光体に比べ長波長側の励起効率が悪く、発光効率が低いために、赤色蛍光体のみ混合割合を多くせざるを得ず、輝度を向上させる蛍光体が不足し高輝度の白色が得られない。更に、当該蛍光体の発光スペクトルがシャープであるため得られる光の演色性が悪いといった問題がある。

そのため最近では、長波長側に良好な励起を持ち、半値幅の広い発光ピークが得られるオキシ窒化物ガラス蛍光体（例えば、特許文献1参照）や、サイアロンを母体とする蛍光体（例えば、特許文献2、3参照）、シリコンナイトライド系などの窒素を含有した蛍光体（例えば、特許文献4、5参照）が報告されている。そして、当該窒素を含有した蛍光体は、酸化物系蛍光体などに比べ共有結合の割合が多くなるため、波長400nm以上の光においても良好な励起帯を持つといった特徴があり、白色LED用蛍光体として注目を集めている。

【0006】

【特許文献1】特開2001-214162号公報

【特許文献2】特開2003-336059号公報

【特許文献3】特開2003-124527号公報

【特許文献4】特表2003-515655号公報

【特許文献5】特開2003-277746号公報

【0007】

また、上述した、発光部として青色または近紫外・紫外LEDを用い、当該発光部と蛍光体とを組み合わせる光源を作製する方法以外にも、発光部として紫外放電灯等を用い、当該紫外放電灯等と蛍光体とを組み合わせる光源を作製する方法もある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、上述した様々な光源を作製し、その発光特性について研究を行った。すると、光源の中に、発光時間と共に発光強度が低下したり、発光の色味が変化するものがあることを見出した。これら、発光強度の低下や発光の色味の変化は、いずれも当該光源を汎用的な用途に使用する上での障害となる。ここで、所定の発光時間経過後のLEDや紫外放電灯には、殆ど変化が見られないことから、発光強度の低下や発光の色味の変化の原因は、蛍光体の劣化にあるものと考えられた。そこで、本発明は、発光時間と共に発光強度が低下したり、発光の色味が変化するものない蛍光体を提供することを目的とし、さらには当該蛍光体を用いた光源を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述の課題を解決するため、本発明者らは、上記蛍光体の劣化原因を究明した。その結果、上述した光源が発光する際、当該光源内に組み込まれたLEDや紫外放電灯を発光させるために注入される電流により発光部が発熱し、この発熱により蛍光体の温度も上昇する。すると、この蛍光体の温度上昇により蛍光体の発光強度が低下し、白色LEDの輝度の低下や、各蛍光体の発光強度比が崩れることにより色調が変化するといった問題が発生することが判明した。

本発明者らは、この解明結果に基づいて広い温度範囲において発光強度変化が小さな蛍光体を開発し、試験を行った。その結果、当該発光強度変化が所定範囲内であれば、発光時間と共に発光強度が低下したり、発光の色味が変化する現象を抑えることができることが判明した。また、使用する各蛍光体の温度上昇による発光強度の低下率が同程度であれば、発光の色味の変化がさらに低く抑えることができることも判明した。

本発明は、以上の解明結果に基づくものである。

【0010】

即ち、上述の課題を解決するための第1の構成は、

紫外から緑色の範囲内の励起光により励起され可視光を発光する蛍光体であって、  
 所定の励起光を照射された前記蛍光体の25℃における発光スペクトル中の最大ピーク  
 の相対強度の値を発光強度 $P_{25}$ とし、

前記所定の励起光を照射された前記蛍光体の200℃における前記最大ピークの相対強  
 度の値を発光強度 $P_{200}$ としたとき、

$(P_{25} - P_{200}) / P_{25} \leq 0.25$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0011】

第2の構成は、

紫外から緑色の範囲内の励起光により励起され可視光を発光する蛍光体であって、  
 所定の励起光を照射された前記蛍光体の25℃における発光スペクトル中の最大ピーク  
 の相対強度の値を発光強度 $P_{25}$ とし、

前記所定の励起光を照射された前記蛍光体の100℃における前記最大ピークの相対強  
 度の値を発光強度 $P_{100}$ としたとき、

$(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \leq 0.10$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0012】

第3の構成は、

組成式 $MmAaBbOoNn:Z$  (但し、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素で  
 あり、A元素はIII価の価数をとる1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1  
 種以上の元素であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は付活剤であり、 $m>0$   
 、 $a>0$ 、 $b>0$ 、 $o \geq 0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ である。)で表記される  
 ことを特徴とする第1または第2の構成に記載の蛍光体である。

【0013】

第4の構成は、

前記M元素はMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される1種以上の元素であり、前  
 記A元素はB (ホウ素)、Al、Gaから選択される1種以上の元素であり、前記B元素  
 はSiおよび/またはGeであり、前記Z元素は希土類または遷移金属から選択される1  
 種以上の元素であることを特徴とする第3の構成に記載の蛍光体である。

【0014】

第5の構成は、

前記A元素はAlであり、B元素はSiであることを特徴とする第3または第4の構成  
 に記載の蛍光体である。

【0015】

第6の構成は、

前記M元素はCaであり、Z元素はEuであることを特徴とする第3から第5の構成の  
 いずれかに記載の蛍光体である。

【0016】

第7の構成は、

前記m、a、bの値が $m = a = b = 1$ であることを特徴とする第3から第6の構成のい  
 ずれかに記載の蛍光体である。

【0017】

第8の構成は、

組成式 $CaAlSiN_3:Eu$ で表記されることを特徴とする第1から第7の構成のい  
 ずれかに記載の蛍光体である。

【0018】

第9の構成は、

前記m、a、bの値が $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $4.0 \leq b < 6.0$ であることを特徴とする第  
 3から第6の構成のいずれかに記載の蛍光体である。

【0019】

第10の構成は、

組成式 $CaAl_2Si_4N_8:Eu$ で表記されることを特徴とする第1から第6の構成

のいずれか、または第9の構成に記載の蛍光体である。

【0020】

第11の構成は、

前記蛍光体は、粉末状であることを特徴とする第1から第10の構成のいずれかに記載の蛍光体である。

【0021】

第12の構成は、

前記蛍光体の平均粒度が、 $20\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする第11の構成に記載の蛍光体である。

【0022】

第13の構成は、

第1から第12の構成のいずれかに記載の蛍光体と、所定波長の光を発する発光部とを有し、前記所定波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記所定波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源である。

【0023】

第14の構成は、

前記所定波長とは、 $250\text{nm}$ ～ $550\text{nm}$ のいずれかの波長であることを特徴とする第13の構成に記載の光源である。

【0024】

第15の構成は、

前記発光部がLEDであることを特徴とする第13または第14の構成に記載の光源である。

【発明の効果】

【0025】

第1の構成に係る蛍光体は、前記蛍光体が $25^\circ\text{C}$ のときの発光強度を $P_{25}$ とし、 $200^\circ\text{C}$ のときの発光強度を $P_{200}$ としたとき、 $(P_{25} - P_{200}) / P_{25} \leq 0.25$ であることから、前記蛍光体の温度が $200^\circ\text{C}$ まで上昇しても、発光強度の低下が25%以内に留まるので、例えば、発光部として紫外放電灯等を用いた場合でも顕著な光強度の低下はなく、倉庫、廊下等に設置される光源に用いられる蛍光体として適したものである。

【0026】

第2の構成に係る蛍光体は、前記蛍光体が $25^\circ\text{C}$ のときの発光強度を $P_{25}$ とし、 $100^\circ\text{C}$ のときの発光強度を $P_{100}$ としたとき、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \leq 0.10$ あることから、前記蛍光体の温度が $100^\circ\text{C}$ まで上昇しても、発光強度の低下が10%以内に留まるので、例えば、発光部としてLEDを用いた場合でも顕著な光の色味の変化はなく、事務所、居室等に設置される光源に用いられる蛍光体として適したものである。

【0027】

組成式 $\text{MmAaBbOoNn} : \text{Z}$ で表記される、第3～第12の構成のいずれかに記載された蛍光体は、耐熱性が高く発光部と伴に光源内に組み込まれて、当該発光部により加熱されても発光強度の低下が少なく、紫外放電灯やLED等と組み合わせて各種の光源を作製するのに適した蛍光体である。

【0028】

第13～第15の構成のいずれかに記載された光源は、発熱が少く、長寿命である上、長時間の使用においても顕著な光強度の低下がない、または、顕著な光の色味の変化が感じられない、優れた光源である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

(第1例の蛍光体)

上述した、 $(P_{25} - P_{200}) / P_{25} \leq 0.25$ 、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \leq 0.10$ の特性を満たす第1例の蛍光体として、組成式 $\text{MmAaBbOoNn} : \text{Z}$ で表

記される蛍光体について説明する。

組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ と表記される蛍光体において、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとる1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種以上の元素である。Oは酸素であり、Nは窒素である。Z元素は、付活剤として作用する元素であって、希土類元素または遷移金属元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。そして、当該組成を有している本発明に係る蛍光体は、広い温度範囲において高い発光強度を安定して得ることができる。

【0030】

また、当該蛍光体が化学的に安定な構造をとると、当該構造中に、発光に寄与しない不純物相が生じにくくなるため、発光特性の低下を抑制でき好ましい構成である。ここで、当該蛍光体が化学的に安定な構造をとるためには、当該蛍光体を、上述した組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ で表記したとき、 $m>0$ 、 $a>0$ 、 $b>0$ 、 $o\geq 0$ 、 $n=2/3m+a+4/3b-2/3o$ で表される構造であることが好ましい。

【0031】

ここで、前記M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される1種以上の元素であり、前記A元素は、B（ホウ素）、Al、Gaから選択される1種以上の元素であり、前記B元素は、Siおよび/またはGeであり、前記Z元素は、希土類または遷移金属から選択される1種以上の元素であることが好ましい。

【0032】

さらに、前記A元素がAlであり、B元素がSiであり、 $m=a=b=1$ であるとき、当該蛍光体は、一般式 $MAAlSiO_oNn:Z$ （但し、 $o\geq 0$ 、 $n=3-2/3o$ ）で表記されるが、当該第1例の蛍光体は、特に高効率で高輝度の発光を示す。

【0033】

さらに加えて、上述した組成式 $MAAlSiO_oNn:Z$ において、前記M元素がCaであり、Z元素がEuであり、 $o=0$ であるとき、当該蛍光体は、 $CaAlSiN_3:Eu$ で表記されが、当該第1例の蛍光体は、特に高効率で高輝度の赤色発光を示し、優れた赤色蛍光体となる。

【0034】

（第2例の蛍光体）

次に、 $(P_{25}-P_{200})/P_{25}\leq 0.25$ 、 $(P_{25}-P_{100})/P_{25}\leq 0.10$ の特性を満たす第2例の蛍光体として、第1例と同様に、組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ で表記される蛍光体について説明する。

第2例の蛍光体においても、第1例と同様に、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとる1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種以上の元素である。Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は希土類元素または遷移金属元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。また、第1例と同様に、 $m>0$ 、 $a>0$ 、 $b>0$ 、 $o\geq 0$ 、 $n=2/3m+a+4/3b-2/3o$ で表される構造であることが好ましいが、第1例と異なり、 $m=1$ 、 $a=2$ 、 $4.0\leq b<6.0$ であることが好ましい。

【0035】

ここで、 $m=1$ 、 $a=2$ 、 $4.0\leq b<6.0$ であるとき、当該蛍光体は、一般式 $MA_2Si_bO_oNn:Z$ （但し、 $o\geq 0$ 、 $4.0\leq b<6.0$ 、 $n=8/3+4/3b-2/3o$ ）で表記される第2例の蛍光体となり、この場合も特に高効率で高輝度の発光を示す蛍光体となる。当該蛍光体は、M元素の種類やO含有量を変化させることにより発光波長をシフトすることが可能であるため、白色LEDなどの照明装置を作製するにあたって蛍光体の発光波長の変更が要求される場合において、M元素の種類やOの量を変更することにより最適な発光色を得ることができる。

【0036】

そして、上述した組成式 $MA_2Si_bO_oNn:Z$ において、前記M元素がCaであり、Z元素がEuであり、 $b=4$ 、 $o=0$ であるとき、当該第2例の蛍光体は、 $CaA$



$\text{I}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$ で表記される蛍光体となる。そして、この一般式 $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$ で表記される蛍光体は、特に高効率で高輝度の橙色発光を示し、優れた橙色蛍光体となる。

【0037】

(第1例の蛍光体の製造方法)

上述した、組成式 $\text{MmAaBbOoNn}:\text{Z}$ において酸素を含まない場合(即ち $o=0$ )の製造方法の例として、組成式 $\text{MmAaBbOoNn}:\text{Z}$ におけるM元素がCa、A元素がAl、B元素がSiであり、 $m=a=b=1$ 、 $o=0$ で示される前記第1例の蛍光体である $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ (但し、 $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$ モル比 $=0.015$ の場合)を例として説明する。

【0038】

まず、原料としてCa、Al、Siの窒化物として、それぞれ $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (2N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)を準備する。Eu原料としては、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N)を準備する。

【0039】

これらの原料を、各元素のモル比が $m=a=b=1$ となるように秤量し混合する。Caサイトの一部をEuで置換するため、実際には $(\text{Ca}+\text{Eu}):\text{Al}:\text{Si}=1:1:1$ となるように秤量し混合する。当該混合は、乳鉢等を用いる通常の混合方法で良いが、窒素等の不活性雰囲気下のグローブボックス内で操作することが便宜である。

【0040】

当該混合を不活性雰囲気下のグローブボックス内で操作することが便宜な理由は、当該操作を大気中おこなうと、上記原料の酸化や分解により母体構成元素中に含まれる酸素濃度の比率が崩れ、発光特性が低下する可能性がある上、製造された蛍光体の組成が、目的組成からずれてしまうことが考えられるためである。さらに、各原料元素の窒化物は水分の影響を受けやすいため、不活性ガスは水分を十分取り除いたものを使用するのが良い。各原料元素として窒化物原料を用いる場合、原料の分解を回避するため混合方式は乾式混合が好ましく、具体的には、ボールミルや乳鉢等を用いる通常の乾式混合方法でよい。

【0041】

混合が完了した原料を、焼成容器として窒化ホウ素製のるつぼに充填し、窒素等の不活性雰囲気中で焼成する。ここで、焼成温度は $1000^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1400^\circ\text{C}$ 以上であればよい。保持時間は焼成温度が高いほど焼成が迅速に進むため短くできる。焼成温度が低くても、長時間保持することにより目的の発光特性を得ることができる。焼成時間が長いほど粒子成長が進み、粒子サイズが大きくなるためである、そこで目的の粒子サイズによって任意の焼成時間を設定すればよい。例えば $1500^\circ\text{C}$ で焼成する場合は、 $1500^\circ\text{C}$ まで $15^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温した後、 $1500^\circ\text{C}$ で3時間保持し焼成することが好ましい。

【0042】

焼成が完了した後、 $1500^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ まで1時間で冷却し、さらに室温まで冷却した後、乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて所定(好ましくは $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ )の平均粒径となるように粉碎し、組成式 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$ モル比 $=0.015$ )の蛍光体を製造することができる。

尚、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ からの酸素により、生成物の組成中に微量の酸素が存在することが考えられるが、通常の場合であれば無視することができる。

【0043】

$\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$ モル比の設定値を変更したい場合は、各原料の仕込み時の配合量を所定の組成式に合わせることで、他は、上述した製造方法と同様の方法により所定の組成の蛍光体を製造することができる。

【0044】

また、上述した原料として窒化物を用いて製造する方法の他に、焼成中に分解することで実質的に窒化物となるイミドのような化合物を用いて製造するイミド法、原料金属を直

接窒化して合成する直接窒化法、原料の酸化物とカーボンとを加えて焼成することで酸化物を窒化させて合成する還元窒化法、その他、窒素を含む有機金属化合物を原料として製造する方法、などを用いても製造することができる。また、これらの製法は、以降に説明する窒素を含んだ蛍光体の製造方法としても適用することができる。

【0045】

次に、組成式  $MmAaBbO_oNn$  : Z において酸素を含む場合 (即ち  $o \neq 0$ ) の製造方法の例として、M 元素が Ca、A 元素が Al、B 元素が Si であり、 $m=a=b=1$ 、 $o=0.5$  である  $CaAlSiO_{0.5}N_{2.67}$  : Eu (但し、 $Eu/(Ca+Eu)$  モル比 = 0.015 の場合) の製造方法について説明する。

【0046】

まず、原料として Ca、Al、Si の窒化物として、それぞれ  $Ca_3N_2$  (2N)、 $AlN$  (3N)、 $Si_3N_4$  (3N) を、また O 原料として  $CaO$  (2N) を準備する。ここで、O 原料としては、 $Al_2O_3$  や  $SiO_2$  などを使用してもよい。Eu 原料としては、 $Eu_2O_3$  (3N) を準備する。

【0047】

これらの原料を、 $m=a=b=1$ 、 $o=0.5$  となるように秤量し混合する。Ca サイトの一部を Eu で置換するため、実際には  $(Ca+Eu) : Al : Si = 1 : 1 : 1$  となるように秤量し混合する。また、 $o=0.5$  を与える O の量は、例えば O を供給する原料として  $CaO$  を使用した場合は、 $Ca_3N_2$  と  $CaO$  との添加割合の制御により調整する。即ち、ねらいの組成である  $CaAlSiO_{0.5}N_{2.67}$  : Eu ( $Eu/(Ca+Eu)$  モル比 = 0.015) となるようにするためには、各原料を  $Ca_3N_2 : Eu_2O_3 : CaO : AlN : Si_3N_4 = (0.985 - 0.50) / 3 : 0.015 / 2 : 0.50 : 1 : 1 / 3$  となるように秤量し混合すればよい。O を供給する原料として  $Al_2O_3$  を使用した場合は、 $Al_2O_3$  と  $AlN$  との添加割合によって、また、O を供給する原料として  $SiO_2$  を使用した場合は、 $SiO_2$  と  $Si_3N_4$  の添加割合によって O の量を調整すればよい。当該混合は、乳鉢等を用いる通常の混合方法で良いが、窒素等の不活性雰囲気下のグローブボックス内で操作することが便宜である。

【0048】

当該秤量・混合は、不活性雰囲気下のグローブボックス内での操作が便宜である。各原料元素の窒化物は水分の影響を受けやすいため、不活性ガスは水分を十分取り除いたものを使用するのが良い。各原料元素として窒化物原料を用いる場合、原料の分解を回避するため混合方式は乾式混合が好ましく、ボールミルや乳鉢等を用いる通常の乾式混合方法でよい。

【0049】

混合が完了した原料をるつぽに入れ、窒素等の不活性雰囲気中で  $1000^{\circ}C$  以上、好ましくは  $1400^{\circ}C$  以上、さらに好ましくは  $1500^{\circ}C$  で 3 時間保持して焼成する。保持時間は焼結温度が高いほど焼結が迅速に進むため短縮出来る。一方、焼結温度が低い場合でも、当該温度を長時間保持することにより目的の発光特性を得ることが出来る。しかし、焼結時間が長いほど粒子成長が進み、粒子サイズが大きくなるため、目的とする粒子サイズに応じて焼結時間を設定すればよい。

【0050】

使用するるつぽ材質は BN (窒化ホウ素)、アルミナ、カーボン、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン、SiC などの不活性雰囲気中で使用可能な材質が好ましく、かつるつぽの純度は高純度のものが好ましい。中でも、高純度の BN (窒化ホウ素) 製のるつぽを用いると、るつぽからの不純物混入を回避することができ好ましい。焼成が完了した後、焼成物をるつぽから取り出し、乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて、所定の平均粒径となるように粉碎して組成式  $CaAlSiO_{0.5}N_{2.67}$  : Eu で示される蛍光体を製造することができる。ただし、Ca サイトを Eu で置換するために、 $Eu_2O_3$  を添加していることから、 $Ca_3N_2$  から蛍光体に取り込まれるはずであった窒素の一部が、 $Eu_2O_3$  からの酸素で置き換わり、生成物の組成は  $CaAlSiO_{0.523}N_2$ 。

66:Euとなることから酸素と窒素の組成には、微細なずれが生じることが考えられるが、通常の場合であれば無視することができる。

【0051】

(第2例の蛍光体の製造方法)

次に、組成式 $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$  (但し、 $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$  モル比=0.03の場合)にて示される蛍光体で酸素を含まないもの( $\text{o}=0$ )を例として、前記第2例の蛍光体の製造方法を説明する。

【0052】

まず、原料としてCa、Al、Siの窒化物として、それぞれ $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)を準備する。Eu原料としては、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)を準備する。

これらの原料を、各元素のモル比が、 $m:a:b=1:2:4$ となるように秤量し混合する。Caサイトの一部をEuで置換するため、実際には $(\text{Ca}+\text{Eu}): \text{Al}: \text{Si}=1:2:4$ となるように秤量し混合する。この後の工程は、上述した第1例の蛍光体(酸素を含まないもの)の製造方法と同様に行えばよいが、焼成温度は $1800^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0053】

さらに、組成式 $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.67}:\text{Eu}$  (但し、 $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$  モル比=0.03の場合)にて示される蛍光体で酸素を含むもの( $\text{o}\neq 0$ )を例として、前記第2例の蛍光体の製造方法を説明する。

【0054】

まず、原料としてCa、Al、Siの窒化物として、それぞれ $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)を、またO原料として $\text{CaO}$  (2N)を準備する。ここで、O原料としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ などを使用してもよい。Eu原料としては、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)を準備する。

【0055】

これらの原料を、各元素のモル比が、 $m:a:b=1:2:4$ となるように秤量し混合する。Caサイトの一部をEuで置換するため、実際には $(\text{Ca}+\text{Eu}): \text{Al}: \text{Si}=1:2:4$ となるように秤量し混合する。また、 $\text{o}=0.5$ を与えるOの量は、例えばOを供給する原料として $\text{CaO}$ を使用した場合は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ と $\text{CaO}$ との添加割合の制御により調整する。即ち、ねらいの組成である $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.67}:\text{Eu}$  ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$  モル比=0.03)となるようにするためには、各原料を $\text{Ca}_3\text{N}_2:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{AlN}:\text{Si}_3\text{N}_4=(0.97-0.50)/3:0.03/2:0.50:2:4/3$ となるように秤量し混合すればよい。Oを供給する原料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した場合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{AlN}$ との添加割合によって、また、Oを供給する原料として $\text{SiO}_2$ を使用した場合は、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の添加割合によってOの量を調整すればよい。当該混合は、乳鉢等を用いる通常の混合方法で良いが、窒素等の不活性雰囲気下のグローブボックス内で操作することが便宜である。この後の工程は、上述した第1例の蛍光体(酸素を含むもの)の製造方法と同様に行えばよいが、焼成温度は $1800^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0056】

(本発明に係る蛍光体の粒径)

上述した、第1例および第2例の蛍光体とも、塗布または充填の容易さを考慮して粉状体とされるが、当該蛍光体の粉体の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは、蛍光体の粉体において発光は主に粒子表面で起こると考えられるため、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、粉体単位重量あたりの表面積を確保でき、輝度の低下を回避できるからである。また、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、当該蛍光体の粉体をペースト状とし、発光体素子等に塗布した場合にも当該蛍光体の粉体の塗布密度を高めることができ、この観点からも輝度の低下を回避することができる。一方、本発明者らの検討によると、詳細な理由は不明であるが、蛍光体粉末の発光効率の観点から、当該蛍光体の粉体の平均

粒径が $1\mu\text{m}$ より大きいことが好ましいことも判明した。以上のことより、本発明に係る蛍光体の粉体の平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0057】

(本発明に係る蛍光体の発光強度変化の測定)

本発明に係る蛍光体の温度 $T^{\circ}\text{C}$ における発光強度 $P_T$ および当該発光強度の変化の測定について説明する。

当該発光強度 $P_T$ とは、当該蛍光体を $25^{\circ}\text{C}$ の環境に置き、後述する所定波長の励起光を照射した際に、当該蛍光体が発する光のスペクトルを測定する。当該測定スペクトル中で最大の強度を有するピークを最大ピークと定め、そのピークの相対強度の値を $P_{25}$ とする。次に、当該蛍光体を $T^{\circ}\text{C}$ の環境に置き、 $25^{\circ}\text{C}$ 測定の時に照射したものと同様の励起光を照射し、当該蛍光体が発する光のスペクトルを測定する。当該測定スペクトル中において、 $25^{\circ}\text{C}$ 測定の時に最大ピークと定めたピークに相当するピークの相対強度を求め、その値を $P_T$ とする。このようにして求められた $P_{25}$ と、 $P_T$ とから $(P_{25} - P_T) / P_{25}$ を算出する。

【0058】

照射する励起光は、波長 $250\text{nm} \sim 550\text{nm}$ の範囲に置いて、所定の波長を必要に応じて、必要点数定めれば良い。励起光の波長域を定めるポイントとしては、当該蛍光体に、励起光源として組み合わせられる紫外放電灯、LED等の発光波長領域に合わせることが好ましい。

当該波長範囲の励起光における測定波長の点数は、2点以上であることが好ましい。

【0059】

当該測定を行ったところ、上述した第1例および第2例の蛍光体とも、 $(P_{25} - P_{200}) / P_{25} \leq 0.25$ であり、且つ、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \leq 0.10$ であることが判明した。

【0060】

(本発明に係る蛍光体を用いた光源の作製)

上述の製造方法により製造した本発明に係る蛍光体を、公知の方法により発光部と組み合わせて光源を作製した。発光部としては近紫外・紫外LEDおよび紫外放電灯を用いた。当該発光波長域は、光源として用いられる蛍光体の励起光として適しているからである。

当該光源の作製後、点灯試験を行って当該光源の発光強度の低下や発光の色味の変化が確認できるか否かを観察した。

その結果、発光部として紫外放電灯を用いた光源の場合、発光時間と共に発光強度が低下する現象は観察されなかった。また、発光部として近紫外・紫外LEDを用いた光源の場合、発光時間と共に発光の色味の変化する現象はほとんど観察されなかった。特に、上述の第1例および第2例の蛍光体を併せて使用した場合は、発光の色味の変化がさらに低く抑えられることも判明した。勿論、第1例および/または第2例の蛍光体と混合して用いられる他色の蛍光体においても、 $(P_{25} - P_{200}) / P_{25}$ 、や $(P_{25} - P_{100}) / P_{25}$ の値が、第1例、第2例の蛍光体のそれと近いものを用いることが好ましい。

【実施例】

【0061】

以下、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

市販の $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N) を準備し、各元素のモル比が $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.985 : 1 : 1 : 0.015$ となるように各原料を秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料を窒化ホウ素製のるつぼに充填し、窒素雰囲気中で $1500^{\circ}\text{C}$ まで $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温し、 $1500^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し焼成した後、 $1500^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ まで1時間で冷却し、さらに室温まで冷却して組成式 $\text{Ca}_{0.985}$

$\text{SiAlN}_3 : \text{Eu}_{0.015}$  の蛍光体を得た。得られた蛍光体を、乳鉢を用いて粉碎して作製した粉体の平均粒径は  $4.65 \mu\text{m}$  であった。

【0062】

得られた蛍光体について、励起光源に波長  $380 \text{ nm}$  の近紫外光および波長  $460 \text{ nm}$  の青色光を使用し、 $25$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $150$ 、 $200^\circ\text{C}$  の各温度において発光スペクトルを測定した。各温度における蛍光体の発光スペクトルは、蛍光体粉末をガラス面を有する金属製の試料ホルダー中に封入し、試料ホルダーを後部からヒーターにより加熱して試料温度を目的の測定温度に調節した後、大気中において分光光度計により測定した。当該スペクトルの測定結果から最大ピークを求め、そのピーク値の相対強度を表1および表2に示した。尚、波長  $380 \text{ nm}$  で励起した場合を表1、波長  $460 \text{ nm}$  で励起した場合を表2に記載した。

また、 $25^\circ\text{C}$  における発光強度  $P_{25}$  から  $T^\circ\text{C}$  における発光強度  $P_T$  への変化の割合 ( $100 \times (P_{25} - P_T) / P_{25}$ ) についても表1および表2に示した。

さらに、当該発光スペクトルの内、 $25$ 、 $100$ 、 $200^\circ\text{C}$  における測定結果であって励起光を波長  $380 \text{ nm}$  としたときの発光スペクトルを図3に、同様に励起光を波長  $460 \text{ nm}$  としたときの発光スペクトルを図4に示す。図3、4はいずれも横軸に光の波長 ( $\text{nm}$ ) をとり、縦軸に相対発光強度をとったグラフである。尚、図3に係るグラフの縦軸の相対発光強度は、 $P_{25}$  を  $1.00$  として規格化したものである。同様に、図4に係るグラフの縦軸の相対発光強度も、 $P_{25}$  を  $1.00$  として規格化したものである。尚、図3、4において  $25^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを実線で、 $100^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを一点鎖線で、 $200^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを破線で示す。

【0063】

(実施例2)

市販の  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ( $2\text{N}$ )、 $\text{AlN}$  ( $3\text{N}$ )、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $3\text{N}$ )、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $3\text{N}$ ) を準備し、各元素のモル比が  $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.97 : 2 : 4 : 0.03$  となるように各原料を秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料を窒化ホウ素製のるつぼに充填し、窒素雰囲気中で  $1800^\circ\text{C}$  まで  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で昇温し、 $1800^\circ\text{C}$  で3時間保持し焼成した後、 $1800^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  まで1時間で冷却し、さらに室温まで冷却して組成式  $\text{CaSi}_2\text{Al}_4\text{N}_8 : \text{Eu}_{0.03}$  の蛍光体を得た。得られた蛍光体を、乳鉢を用いて粉碎して作製した粉体の平均粒径は  $5.23 \mu\text{m}$  であった。

【0064】

得られた蛍光体について、実施例1と同様に、励起光源に波長  $380 \text{ nm}$  の近紫外光および波長  $460 \text{ nm}$  の青色光を使用し、 $25$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $150$ 、 $200^\circ\text{C}$  の各温度において発光スペクトルを測定した。当該測定結果を実施例1と同様に、表1、2および図5、6に示す。尚、図5、6において  $25^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを実線で、 $100^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを一点鎖線で、 $200^\circ\text{C}$  の発光スペクトルを破線で示す。

【0065】

(比較例1)

比較例1においては、特許文献4、5に記載されている  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$  蛍光体を比較例に係る試料として製造した。

市販の  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ( $2\text{N}$ )、 $\text{AlN}$  ( $3\text{N}$ )、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $3\text{N}$ )、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $3\text{N}$ ) を準備し、それぞれ、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の配合比が、 $\text{Ca} : \text{Si} : \text{Eu} = 1.97 : 5 : 0.03$  のモル比となるように秤量した。秤量後の原料を窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢混合したが、この際、原料が余分な酸化を受けないよう十分注意した。混合した原料を窒化ホウ素製のるつぼに充填し、原料が酸化を受けないよう、且つ、原料中の酸素が完全に除去されるよう注意しながら、窒素中において  $1500^\circ\text{C}$  で3時間焼成を行い実施例1と同様に冷却し、組成式  $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}_{0.03}$  の蛍光体を得た。得られた蛍光体を、乳鉢を用いて粉碎して作製した粉体の平均粒径は  $4.77 \mu\text{m}$  であった。

【0066】

得られた蛍光体について、実施例1と同様にして、励起光源に波長380nmの近紫外光および波長460nmの青色光を使用し、25、50、100、150、200℃の各温度において発光スペクトルを測定した。当該測定結果を実施例1と同様に、表1、2および図7、8に示す。尚、図7、8において25℃の発光スペクトルを実線で、100℃の発光スペクトルを1点鎖線で、200℃の発光スペクトルを破線で示す。

【0067】

【表1】

|      | 励起波長<br>(nm) | 測定温度<br>T(°C) | 相対発光<br>強度 $P_T$ | $100 \times (P_{25} - P_T) / P_{25}$<br>(%) |
|------|--------------|---------------|------------------|---|
| 実施例1 | 380nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.98             | 2.5   |
|      |              | 100           | 0.93             | 7.4   |
|      |              | 150           | 0.86             | 13.6  |
|      |              | 200           | 0.78             | 22.2  |
| 実施例2 | 380nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.97             | 3.3   |
|      |              | 100           | 0.90             | 9.9   |
|      |              | 150           | 0.83             | 17.1  |
|      |              | 200           | 0.76             | 24.3  |
| 比較例1 | 380nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.93             | 6.8   |
|      |              | 100           | 0.76             | 23.7  |
|      |              | 150           | 0.53             | 46.8  |
|      |              | 200           | 0.29             | 70.9  |

【0068】

【表2】

|      | 励起波長<br>(nm) | 測定温度<br>T(°C) | 相対発光<br>強度 $P_T$ | $100 \times (P_{25} - P_T) / P_{25}$<br>(%) |
|------|--------------|---------------|------------------|---|
| 実施例1 | 460nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.97             | 3.0   |
|      |              | 100           | 0.92             | 8.3   |
|      |              | 150           | 0.85             | 14.5  |
|      |              | 200           | 0.77             | 23.3  |
| 実施例2 | 460nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.97             | 3.1   |
|      |              | 100           | 0.90             | 9.8   |
|      |              | 150           | 0.83             | 16.5  |
|      |              | 200           | 0.76             | 23.6  |
| 比較例1 | 460nm        | 25            | 1.00             | -   |
|      |              | 50            | 0.93             | 6.6   |
|      |              | 100           | 0.76             | 23.8  |
|      |              | 150           | 0.53             | 46.9  |
|      |              | 200           | 0.29             | 71.0  |

【0069】

(実施例1、2および比較例1の対比)

実施例1、2および比較例1の対比を行うために、表1のデータより横軸に蛍光体の温度、縦軸に蛍光体の相対発光強度をとったグラフを作成し、実施例1のデータを実線で、実施例2のデータを1点鎖線で、比較例1のデータを2点鎖線で示し図1とした。同様に、表2のデータより横軸に蛍光体の温度、縦軸に蛍光体の相対発光強度をとったグラフを作成し、実施例1のデータを実線で、実施例2のデータを1点鎖線で、比較例1のデータを2点鎖線で示し図2とした。

【0070】

表1および図1から明らかなように、実施例1に係る蛍光体を波長380nmの近紫外光により励起させたときは、25°Cから100°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は7.4%、25°Cから200°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は22.2%であった。

一方、実施例2に係る蛍光体のときは、25°Cから100°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は9.9%、25°Cから200°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は24.3%であった。

これに対し、比較例1に係る蛍光体のときは、25°Cから100°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は23.7%、25°Cから200°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は70.9%と発光強度が著しく低下する結果となった。

【0071】

励起波長を460nmの青色光に変更したときも同様で、実施例1に係る蛍光体を25°Cから100°Cに温度を上昇させたときの発光強度の低下率は8.3%、25°Cから200°Cに温度を上昇させたときの発光強度の低下率は23.3%であった。

一方、実施例2に係る蛍光体のときは、25°Cから100°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は9.8%、25°Cから200°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の低下率は23.6%であった。

これに対し、比較例1に係る蛍光体を25°Cから100°Cに温度を上昇させたときの発光強度の低下率は23.8%、25°Cから200°Cに温度を上昇させた場合の発光強度の

低下率は71.0%と発光強度が著しく低下する結果となった。

【0072】

以上の結果から、本発明に係る蛍光体は従来の蛍光体と比べて、広い温度範囲において安定した発光強度を示すことが判明した。さらに、実際のLED使用時の温度に近いと思われる100℃付近において、本発明に係る蛍光体は特に高い発光強度の維持率を示し、従来の蛍光体と比べて高い発光強度を示すことが判明した。

以上のことより、実施例1および2に係る蛍光体は、発光部の発熱などにより蛍光体の温度が上昇した場合においても蛍光体の輝度の低下が少ないため、当該蛍光体を使用して作製した白色LEDにおいて大電流を注入しても高輝度で色調の変化の少ない発光を得ることができることから、白色LEDをはじめとする照明装置に適していると考えられる。また、実施例1および2に係る蛍光体は、それぞれの蛍光体の温度上昇による発光強度の低下率が同程度であるため併せて使用し、第1例および第2例の蛍光体と混合して用いられる他色の蛍光体においても、 $(P_{25} - P_{200}) / P_{25}$ 、や $(P_{25} - P_{100}) / P_{25}$ の値が、第1例、第2例の蛍光体のそれと近いものを用いることで温度上昇による発光の色味の変化をさらに低く抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】各測定温度における蛍光体の発光強度を示す図である。

【図2】各測定温度における蛍光体の発光強度を示す図である。

【図3】実施例1に係る蛍光体へ波長380nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。

【図4】実施例1に係る蛍光体へ波長460nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。

【図5】実施例2に係る蛍光体へ波長380nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。

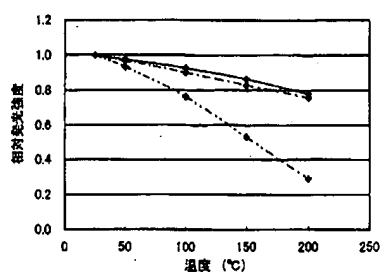
【図6】実施例2に係る蛍光体へ波長460nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。

【図7】比較例1に係る蛍光体へ波長380nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。

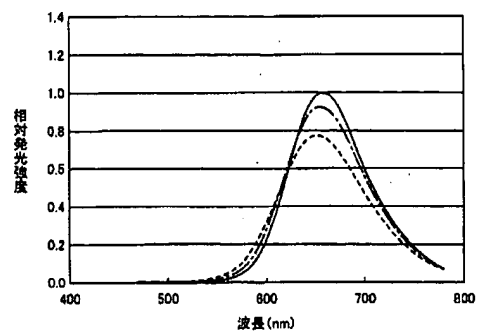
【図8】比較例1に係る蛍光体へ波長460nmの励起光を照射したときの発光スペクトルを示す図である。



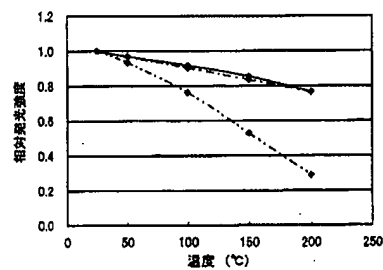
【図1】



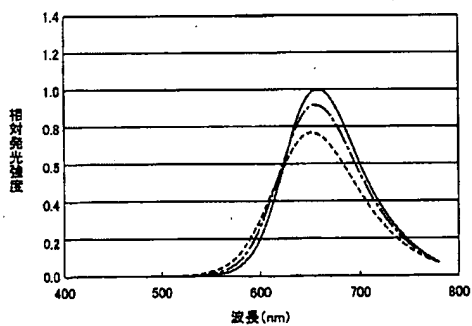
【図3】



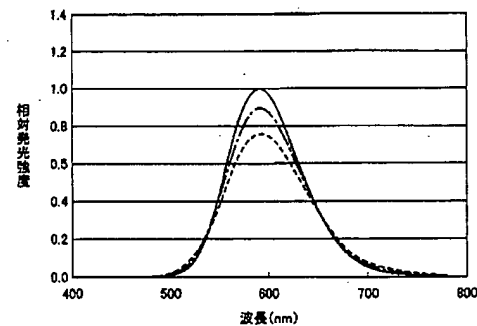
【図2】



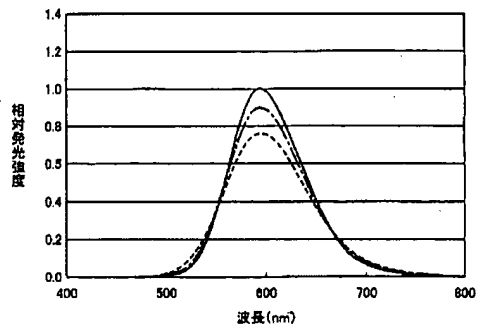
【図4】



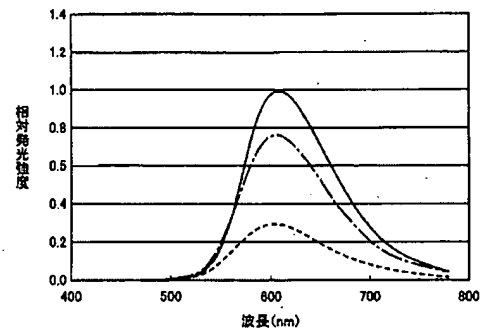
【図5】



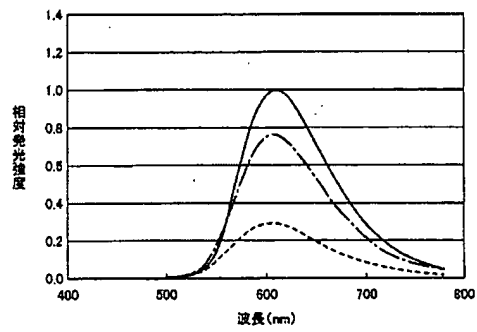
【図6】



【図7】



【図8】



(72)発明者 坂根 堅之

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内

(72)発明者 山下 修次

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA07 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20 XA30 XA31  
XA32 XA38 XA56 YA63